

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND THERMOPLASTIC RESIN MOLDED PRODUCT

Patent Number: JP2001072837
Publication date: 2001-03-21
Inventor(s): MIZUNO YOSHIHISA; KASAI KAZUO
Applicant(s): JSR CORP
Requested Patent: ☐ JP2001072837
Application Number: JP19990250333 19990903
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L65/00; C08J5/00; C08L9/00; C08L45/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic resin composition well-balanced in high transparency and large impact resistance and useful for optical materials, etc., by making the resin composition include specific amounts of a specific cyclic polyolefin-based resin and a diene-based rubber-like polymer and constituting the resin composition so as to provide a molded product having total light transmittance in a specific value or above.

SOLUTION: This thermoplastic resin composition comprises (A) 1-99 wt.% cyclic polyolefin-based resin comprising a monomer of the formula [R1 to R4 are each H, a halogen or the like; R1 and R2 or R3 and R4 together may form a divalent hydrocarbon or R1 or R2 and R3 or R4 together may form monocyclic structure or the like; (m) and (p) are each 0 or positive integer] e.g. 8-methyl-8-methoxycarbonyltetracyclo[4.4.0.12.5.17.10]-3-dodecene} and (B) 99-1 wt.% cyclic polyolefin-based diene-based rubber-like polymer, and flat molding product having 3 mm thickness and obtain by molding and processing the above resin composition has $\geq 80\%$ total light transmittance.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-72837

(P2001-72837A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E Z	C 0 8 J 5/00	C E Z 4 J 0 0 2
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	
45/00		45/00	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-250333	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成11年9月3日 (1999.9.3)	(72) 発明者	水野 善久 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	河西 和雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(74) 代理人	100078754 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物および熱可塑性樹脂製成形体

(57) 【要約】

【課題】 高い透明性を有すると共に、大きな耐衝撃性および成形加工性をバランスよく具える熱可塑性樹脂組成物および高い透明性と大きな耐衝撃性とを有する熱可塑性樹脂製成形体を提供することにある。

【解決手段】 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、特定の単量体よりなる環状ポリオレフィン系樹脂1~99重量%と、ジエン系ゴム質重合体99~1重量%とを含有してなり、その厚さが3mmの平板状成形体についてASTM D1003に準拠して測定された全光線透過率の値が80%以上であることを特徴とし、またジエン系ゴム質重合体が、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体または共役ジエン化合物と α 、 β -不飽和ニトリル化合物との共重合体よりなることが好ましい。本発明の熱可塑性樹脂製成形体は、上記の熱可塑性樹脂組成物を成形加工して得られるものであることを特徴とする。

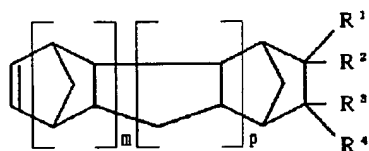
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 下記一般式(1)で表される単量体よりなる環状ポリオレフィン系樹脂1~99重量%と、

(ロ) ジエン系ゴム質重合体99~1重量%とを含有し、その厚さが3mmの平板状成形体についてASTM D1003に準拠して測定された全光線透過率の値が80%以上であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【化1】

一般式(1)



【式中、R¹~R⁴は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の炭化水素基、またはその他の1価の有機基であり、互いに同一であっても異なってもよい。R¹とR²またはR³とR⁴は結合されて2価の炭化水素基を形成してもよく、R¹若しくはR²とR³若しくはR⁴とは互いに結合して単環構造または多環構造を形成してもよい。mは0または正の整数であり、pは0または正の整数である。】

【請求項2】 ジエン系ゴム質重合体が、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体または共役ジエン化合物と α 、 β -不飽和ニトリル化合物との共重合体よりなることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 環状ポリオレフィン系樹脂の含有割合が50~99重量%であり、ジエン系ゴム質重合体の含有割合が1~50重量%であることを特徴とする請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 ジエン系ゴム質重合体が、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である場合において、当該共重合体の結合芳香族ビニル化合物量が15~35重量%であり、当該ジエン系ゴム質重合体の割合が20~50重量%であることを特徴とする請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 ジエン系ゴム質重合体が、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である場合において、当該共重合体の結合芳香族ビニル化合物量が35~60重量%であり、当該ジエン系ゴム質重合体の含有割合が1~50重量%であることを特徴とする請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 ジエン系ゴム質重合体が、共役ジエン化合物と α 、 β -不飽和ニトリル化合物との共重合体である場合において、当該共重合体の結合 α 、 β -不飽和ニトリル化合物量が30重量%を超え、当該ジエン系ゴム

質重合体の含有割合が20~50重量%であることを特徴とする請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 ジエン系ゴム質重合体が、共役ジエン化合物と α 、 β -不飽和ニトリル化合物との共重合体である場合において、当該共重合体の結合 α 、 β -不飽和ニトリル化合物量30重量%以下であり、当該ジエン系ゴム質重合体の含有割合が1~50重量%であることを特徴とする請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】 その厚さが3mmの平板状成形体についてASTM D1003に準拠して測定された曇価が10以下であることを特徴とする請求項1~請求項7のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1~請求項8のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形加工して得られるものであることを特徴とする熱可塑性樹脂製成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱可塑性樹脂組成物および熱可塑性樹脂製成形体に関し、さらに詳しくは、環状ポリオレフィン系樹脂およびジエン系ゴム質重合体よりなり、特に高い透明性と大きな耐衝撃性とをバランスよく具える熱可塑性樹脂組成物およびそれよりなる熱可塑性樹脂製成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、透明性の樹脂は、自動車部品、照明機器、電気部品など、通常の透明性が要求される成形体の材料として用いられており、特に最近においては、光学的性質が重視される光学材料としての応用が進みつつある。このような用途に好適な透明樹脂として、現在、ポリカーボネート系樹脂やアクリル系樹脂が知られている。しかし、アクリル系樹脂は、透明性に優れているものの耐熱性や耐水性などが小さいという問題がある。一方、ポリカーボネート系樹脂は、耐熱性や耐水性においてはアクリル系樹脂より優れているが、複屈折率が高いなど、良好な光学特性が得られない、という問題がある。そして、このような背景の下において、最近では、好適な透明性、耐水性、低複屈折性、耐熱性などを兼ね備えている環状ポリオレフィン系樹脂が光学材料用の透明樹脂として好適に用いられてきている。

【0003】然るに、従来公知の環状ポリオレフィン系樹脂は、一般に耐衝撃性が低く、成形加工性に乏しいという欠点を有しており、これらの欠点を改善するために、ゴム質重合体を環状ポリオレフィン系樹脂に混合する方法が例えば特願平1-240172号公報に提案されている。しかしながら、環状ポリオレフィン系樹脂にゴム質重合体を混合することにより、十分な耐衝撃性および成形加工性を有する熱可塑性樹脂組成物を得ることは可能であるが、この組成物は、通常、透明性が低くて光学特性が劣ったものとなる、という問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、高い透明性を有すると共に、大きな耐衝撃性および成形加工性をバランスよく具える熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、高い透明性と大きな耐衝撃性とを有する熱可塑性樹脂製成形体を提供することにある。

【0005】

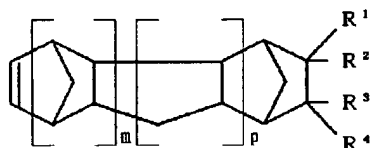
【課題を解決するための手段】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(イ)下記一般式(I)で表される単量体よりなる環状ポリオレフィン系樹脂1~99重量%と、

(ロ) ジエン系ゴム質重合体99~1重量%とを含有してなり、その厚さが3mmの平板状成形体についてASTM D1003に準拠して測定された全光線透過率の値が80%以上であることを特徴とする。

【0006】

【化2】

一般式(I)



【0007】【式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の炭化水素基、またはその他の1価の有機基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 は結合されて2価の炭化水素基を形成してもよく、 R^1 若しくは R^2 と R^3 若しくは R^4 とは互いに結合して単環構造または多環構造を形成してもよい。 m は0または正の整数であり、 p は0または正の整数である。】

【0008】以上において、ジエン系ゴム質重合体が、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体または共役ジエン化合物と α 、 β -不飽和ニトリル化合物との共重合体よりなることが好ましい。また、環状ポリオレフィン系樹脂の含有割合が50~99重量%であり、ジエン系ゴム質重合体の含有割合が1~50重量%であることが好ましい。

【0009】そして、ジエン系ゴム質重合体が、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物との共重合体である場合には、当該共重合体の結合芳香族ビニル化合物量が15~35重量%であり、このときには当該ジエン系ゴム質重合体の割合が20~50重量%であることが好ましく、あるいは、当該共重合体の結合芳香族ビニル化合物量が35~60重量%であり、このときには当該ジエン系ゴム質重合体の含有割合が10~50重量%であることが好ましい。

【0010】一方、ジエン系ゴム質重合体が、共役ジエン化合物と α 、 β -不飽和ニトリル化合物との共重合体

である場合には、当該共重合体の結合 α 、 β -不飽和ニトリル化合物量が30重量%を超え、このときには当該ジエン系ゴム質重合体の含有割合が20~50重量%であることが好ましく、あるいは、当該共重合体の結合 α 、 β -不飽和ニトリル化合物量が30重量%以下であり、このときには当該ジエン系ゴム質重合体の含有割合が1~50重量%であることが好ましい。

【0011】そして、当該熱可塑性樹脂組成物は、その厚さが3mmの平板状成形体についてASTM D1003に準拠して測定された曇価が10以下であるものが好ましい。

【0012】本発明の熱可塑性樹脂製成形体は、上記の熱可塑性樹脂組成物を成形加工して得られるものであることを特徴とする。

【0013】

【作用】以上のような熱可塑性樹脂組成物は、環状ポリオレフィン系樹脂とゴム質重合体とを含有してなるものであるが、ゴム質重合体がジエン系ゴム質重合体であるために環状ポリオレフィン系樹脂に対して高い相溶性を有するものとなることができ、その結果、高い透明性を有するものとなると共に、ジエン系ゴム質重合体よりなる(ロ)成分により、十分な耐衝撃性および成形加工性を有するものとなる。また、本発明の熱可塑性樹脂製成形体は、上記の熱可塑性樹脂組成物を成形材料として形成されたものであるため、高い透明性と大きな耐衝撃性とを有し、これを利用して、光学材料を始めとする各種の材料または特定の用途に供される部材として好適に用いることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の熱可塑性樹脂組成物について詳細に説明する。この熱可塑性樹脂組成物は、環状ポリオレフィン系樹脂(以下「(イ)成分」ともいう。)と、ジエン系ゴム質重合体(以下「(ロ)成分」ともいう。)とを含有してなるものである。

【0015】<環状ポリオレフィン系樹脂>(イ)成分を構成する環状ポリオレフィン系樹脂としては、下記①~⑤に示す重合体を挙げることができる。

① 下記一般式(I)で表される単量体(以下「特定単量体」ともいう。)の開環重合体

② 特定単量体と、当該特定単量体と共重合が可能な共重合性単量体(以下「共重合性単量体」ともいう。)との開環重合体

③ 上記①の開環重合体を更に水素添加して得られる水素添加重合体、または上記②の開環重合体を更に水素添加して得られる水素添加重合体

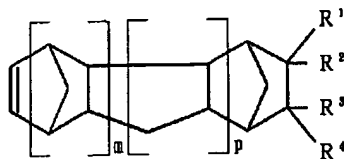
④ 上記①の開環重合体または上記②の開環重合体をフリーデルクラフト反応により環化して得られる化合物を水素添加して得られる重合体または共重合体

⑤ 特定単量体を不飽和二重結合含有化合物と共重合してなる飽和共重合体

【0016】

【化3】

一般式(1)



【0017】〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の炭化水素基、またはその他の1価の有機基であり、互いに同一であっても異なってもよい。 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 は結合されて2価の炭化水素基を形成してもよく、 R^1 若しくは R^2 と R^3 若しくは R^4 とは互いに結合して単環構造または多環構造を形成してもよい。 m は0または正の整数であり、 p は0または正の整数である。〕

(イ) 成分として用いられる上記の特定単量体から得られる環状ポリオレフィン系樹脂は、分子構造中に極性基を含有していることが好ましく、これにより、(ロ)成分との相溶性が向上する場合がある。

【0018】＜特定単量体＞好ましい特定単量体としては、上記一般式(1)において、 R^1 および R^3 が水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、 R^2 および R^4 が水素原子または一価の有機基であって R^2 および R^4 の少なくとも一つは水素原子および炭化水素基以外の極性基であり、 m が0～3の整数、 p が0～3の整数であり、 $m+p$ が0～4、好ましくは0～2、特に好ましくは1であるものを挙げることができる。

【0019】また、特定単量体のうち、式-(CH_2)_n-COOR⁵ で表されるカルボン酸エステル基よりなる極性基を有する特定単量体は、得られる熱可塑性樹脂組成物が高いガラス転移温度と低い吸湿性を有するものとなる点、また(ロ)成分との相溶性が向上する点で好ましい。このカルボン酸エステル基を表す上記の式において、 R^5 は炭素原子数1～12の炭化水素基、好ましくはアルキル基であり、また、 n は通常0～5であるが、 n の値が小さいものほど、得られる熱可塑性樹脂組成物のガラス転移温度が高くなるので好ましく、さらに n が0である特定単量体は、その合成が容易である点で好ましい。

【0020】また、上記一般式(1)において、 R^1 または R^3 はアルキル基であることが好ましく、当該アルキル基は炭素数が1～4であることが好ましく、更に好ましくは1～2、特に好ましくは1である。そして、このアルキル基は、上記の式-(CH_2)_n-COOR⁵ で表される極性基が結合した炭素原子と同一の炭素原子に結合されていることが好ましい。また、一般式(1)において m が1である特定単量体は、ガラス転移温度の高い熱可塑性樹脂組成物が得られる点で好ましい。

【0021】上記一般式(1)で表わされる特定単量体の具体例としては、次のような化合物が挙げられる。ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、トリシクロ

[5.2.1.0^{2,6}]-8-デセン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン、ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデセン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン、5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、エチルテトラシクロドデセン、6-エチリデン-2-テトラシクロドデセン、トリメタノオクタヒドロナフタレン、ペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ヘキサデセン、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-エイコセン、ヘプタシクロ[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{5,8}.0^{12,17}]-5-ヘンエイコセン、5-エチリデンビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-フェニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、5-フルオロビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-フルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリフルオロメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ペンタフルオロエチルビシクロ[2.2.

1] ヘプト-2-エン、5, 5-ジフルオロビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジフルオロ
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5-ビス
 (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプ
 ト-2-エン、5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビ
 シクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-
 5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプ
 ト-2-エン、5, 5, 6-トリフルオロビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-トリス (フル
 オロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エ
 ン、5, 5, 6, 6-テトラフルオロビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6, 6-テトラキ
 ス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプ
 ト-2-エン、5, 5-ジフルオロ-6, 6-ビス (トリ
 フルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2
 -エン、5, 6-ジフルオロ-5, 6-ビス (トリフル
 オロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エ
 ン、5, 5, 6-トリフルオロ-5-トリフルオロメチ
 ルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-フル
 オロ-5-ペンタフルオロエチル-6, 6-ビス (トリ
 フルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-
 エン、5, 6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロ-*i*s
 o-プロピル-6-トリフルオロメチルビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-2-エン、5-クロロ-5, 6, 6-
 トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エ
 ン、5, 6-ジクロロ-5, 6-ビス (トリフルオロメ
 チル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5,
 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメトキシビシ
 クロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 5, 6-トリ
 フルオロ-6-ヘプタフルオロプロポキシビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、8-フルオロテトラ
 シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセ
 ン、8-フルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5},
 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ジフルオロメチル
 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ド
 デセン、8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ペンタ
 フルオロエチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}]
 -3-ドデセン、8, 8-ジフルオロテトラシク
 ロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、
 8, 9-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 8-ビス (トリ
 フルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5},
 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 9-ビス (トリフルオロ
 メチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}]
 -3-ドデセン、8-メチル-8-トリフルオロメチル
 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ド
 デセン、8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 8, 9
 -トリス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4.

4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 8,
 9, 9-テトラフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5},
 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 8, 9, 9-テト
 ラキス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4.
 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 8-ジフル
 オロ-9, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシク
 ロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、
 8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス (トリフルオロメチ
 ル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3
 -ドデセン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフル
 オロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5},
 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 8, 9-トリフルオロ-
 9-トリフルオロメトキシテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 8, 9-トリフ
 ルオロ-9-ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-
 フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス
 (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5},
 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 9-ジフルオロ-
 8-ヘプタフルオロ-*i*s o-プロピル-9-トリフルオ
 ロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}]
 -3-ドデセン、8-クロロ-8, 9, 9-トリフルオ
 ロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-
 ドデセン、8, 9-ジクロロ-8, 9-ビス (トリフル
 オロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}]
 -3-ドデセン、8- (2, 2, 2-トリフルオ
 ロエトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5},
 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メチル-8-
 (2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル) テト
 ラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセ
 ン。

[0022] これらの特定単量体のうち、8-メチル-
 8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5},
 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデンテトラ
 シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセン
 およびペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{9,12}]
 -3-ペンタデセンは、得られる熱可塑性樹脂組
 成物が耐熱性に優れたものとなる点で好ましく、特に8
 -メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ドデセンは、(ロ) 成
 分との相溶性に優れた環状ポリオレフィン系樹脂が得ら
 れることから好ましい。

[0023] <共重合性単量体> (イ) 成分である環状
 ポリオレフィン系樹脂は、上記の特定単量体を単独で開
 環重合させて得られる単独重合体であってもよいが、当
 該特定単量体と、共重合性単量体とを開環共重合させて
 得られる共重合体であってもよい。ここに、共重合性単
 量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテ
 ン、シクロヘブテン、シクロオクテン、トリシクロ
 [5. 2. 1. 0^{2,6}] -3-ドデセン、5-エチリデン

-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどのシクロオレフィンを挙げることができ、具体的には、炭素数が4~20であるシクロオレフィンが好ましく、特に炭素数が5~12であるものが好ましい。更に、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素間二重結合を含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に、特定単量体を開環重合させて得られる共重合体であってもよい。そして、この場合に得られる特定開環共重合体の水素添加物は、耐衝撃性の大きい熱可塑性樹脂組成物が得られる点で有用である。

【0024】<開環重合触媒>特定単量体またはこれと共重合性単量体との開環重合反応は、メタセシス触媒の存在下に行われる。このメタセシス触媒は、(a)成分：W、MoまたはReの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b)成分：デミングの周期律表K 1A族元素（例えばLi、Na、Kなど）、IIA族元素（例えばMg、Caなど）、IIB族元素（例えばZn、Cd、Hgなど）、III B族元素（例えばB、Alなど）、IV A族元素（例えばTi、Zrなど）またはIVB族元素（例えばSi、Sn、Pbなど）の化合物であって、少なくとも1つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種と、の組合せからなる触媒である。この触媒は、活性を高めるために、後述の(c)成分：添加剤が添加されたものであってもよい。

【0025】(a)成分として適当なW、MoまたはReの化合物の代表例としては、 WCl_6 、 $MoCl_5$ 、 $ReOCl_4$ などの特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げるができる。(b)成分の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_2Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、メチルアルモキシラン、 LiH などの特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げるができる。(c)成分の添加剤の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などを好適に用いることができるが、更に特開平1-240517号公報に記載の化合物を用いることもできる。

【0026】メタセシス触媒の使用量は、上記(a)成分と特定単量体との割合「(a)成分：特定単量体」が、モル比で、通常1:500~1:50000となる範囲、好ましくは1:1000~1:10000となる範囲とされる。また(a)成分と(b)成分との割合は、「(a)成分：(b)成分」が、金属原子比で、1:1~1:50、好ましくは1:2~1:30となる範囲とされる。更に、(a)成分と(c)成分との割合は、「(c)成分：(a)成分」が、モル比で、0.005:1~15:1、好ましくは0.05:1~7:1

となる範囲とされる。

【0027】<分子量調節剤>環状ポリオレフィン系樹脂を得るための開環重合工程においては、得られる開環重合体（共重合体を含む。以下、特記する場合以外において同じ。）の分子量の調節を、重合温度、触媒の種類または溶媒の種類を選定することによっても行うことができるが、分子量調節剤を反応系に共存させることにより、行うことが好ましい。ここに、好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの α -オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。分子量調節剤の使用量は、上記の開環重合反応に供される特定単量体1モルに対して、例えば0.005~0.6モル、好ましくは0.02~0.5モルとされる。

【0028】<開環重合反応用溶媒>環状ポリオレフィン系樹脂を得るための開環重合反応においては、用いられる溶媒は、特定単量体および共重合性単量体、メタセシス触媒、並びに分子量調節剤を溶解する溶媒であることが必要である。このような溶媒の具体例としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素化合物類；クロロブタン、ブromoヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカン類；アリールなどの化合物類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸iso-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類を挙げるができる。これらのうち、芳香族炭化水素化合物類が好ましい。これらの溶媒は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。溶媒の使用量は、「溶媒：特定単量体」が、重量比で、通常1:1~10:1となる量とされ、好ましくは1:1~5:1となる量とされる。

【0029】<水素添加重合体>以上の開環重合反応によって得られる開環重合体または開環共重合体は、そのまま(i)成分として使用することもできるが、水素添加されたものを(i)成分として使用することが好ましい。水素添加反応は、通常の方法、すなわち、開環重合体または開環共重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに、常圧~300気圧、好ましくは3~200気圧の水素ガスを、0~200℃、好ましくは20~180℃で作用させることによって行われる。

【0030】水素添加触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が公知である。不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／ n -ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。

【0031】これらの水素添加触媒は、「開環重合体：水素添加触媒」の割合が、重量比で $1:1 \times 10^{-8} \sim 1:2$ となる量で使用される。このように、水素添加することにより得られる水素添加重合体は優れた熱安定性を有するものとなり、成形加工時や製品としての使用時の加熱によってその特性が劣化することが抑制される。ここに、水素添加率は、通常50%以上、好ましく70%以上、更に好ましくは90%以上である。

【0032】＜特定単量体と不飽和二重結合含有化合物とによる飽和共重合体＞飽和共重合体よりなる環状ポリオレフィン系樹脂を得るために、特定単量体との共重合反応に供される不飽和二重結合含有化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテンなどの炭素数が2～12、好ましくは2～8のオレフィン系化合物を挙げることができる。

【0033】＜飽和共重合体を得るための共重合反応の触媒＞特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との共重合反応には、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒が用いられる。バナジウム化合物としては、一般式 $VO(OR)_x$ 、 X 、または $V(OR)_x$ 、 X 。（ただし、 R は炭化水素基、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ ）で表されるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物が用いられる。電子供与体としてはアルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアナートなどの含窒素電子供与体などが挙げられる。有機アルミニウム化合物触媒成分としては、少なくとも1つのアルミニウム-炭素結合あるいはアルミニウム-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種が用いられ

る。触媒成分の比率はバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比（ Al/V ）で2以上、好ましくは2～50、特に好ましくは3～20の範囲である。

【0034】＜飽和共重合体を得るための共重合反応の溶媒＞特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との共重合反応に使用される溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどのシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物類およびそのハロゲン誘導体を挙げることができ、これらのうち、シクロヘキサンが好ましい。

【0035】本発明において、（イ）成分として用いられる環状ポリオレフィン系樹脂は、30℃のクロロホルム中で測定した固有粘度（ η_{inh} ）が0.2～5.0 dl/gであることが好ましい。また、環状ポリオレフィン系樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定されるポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）が8,000～100,000、重量平均分子量（ M_w ）が20,000～300,000の範囲であるものが好適である。

【0036】＜（ロ）成分＞上記の（イ）成分と共に樹脂組成物を構成する（ロ）成分は、ジエン系ゴム質重合体である。このジエン系ゴム質重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体であってもよいが、共役ジエン化合物の共重合体、具体的には、（1）共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物の少なくとも1種とによる共重合体（以下「SB系共重合体」という。）および（2）共役ジエン化合物と α 、 β -不飽和ニトリル化合物の少なくとも1種とによる共重合体（以下「NB系共重合体」という。）の少なくとも一方であることが好ましい。これらの共重合体は、ランダム共重合体またはブロック共重合体であることが好ましい。

【0037】ジエン系ゴム質重合体を構成する共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロブレンなどが挙げられ、これらは、1種のみだけでなく2種以上を用いることもできる。これらのうち、ブタジエンおよびイソブレンが好ましく、特にブタジエンが好ましい。

【0038】SB系共重合体を得るために共役ジエン化合物と共重合される芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノプロモスチレン、ジプロモスチレン、フルオロスチレン、 p -ターシャリーブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、これら

は、1種のみだけでなく2種以上を用いることもできる。これらのうち、スチレンが好ましい。

【0039】ランダム共重合体よりなるSB系共重合体は、通常の乳化重合法あるいは溶液重合法によって製造することができる。また、ブロック共重合体よりなるSB系共重合体は、通常の溶液重合法によって製造することができる。

【0040】(ロ)成分として用いられるSB系共重合体においては、その結合芳香族ビニル化合物量は15～60重量%であることが好ましく、特に20～50重量%であることが好ましい。結合芳香族ビニル化合物量が15重量%未満のSB系共重合体は、(イ)成分である環状ポリオレフィン系樹脂との相溶性が劣るため、得られる熱可塑性樹脂組成物は透明性が低いものとなり、一方、結合芳香族ビニル化合物量が60重量%を超えるSB系共重合体を用いると、得られる熱可塑性樹脂組成物に十分な耐衝撃性が得られないおそれがある。

【0041】(ロ)成分としてのSB系共重合体は、特にその分子量が制限を受けるものではないが、ムーニー粘度(MLV₁₊₁, 100℃)は、好ましくは20～100、特に好ましくは30～80の範囲とされる。ムーニー粘度が20未満のSB系共重合体を用いると、熱可塑性樹脂組成物に十分な耐衝撃性が得られないおそれがあり、一方、100以上のSB系共重合体を用いると、熱可塑性樹脂組成物は、成形加工性が不十分なものとなるおそれがある。

【0042】NB系共重合体を得るために共役ジエン化合物と共重合される α 、 β -不飽和ニトリル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどが挙げられる。また、これらは、1種のみだけでなく2種以上を用いることもできる。

【0043】NB系共重合体は、連続式および回分式の何れかの方式による通常の乳化重合法によって製造ことができ、各単量体、乳化剤、分子量調節剤およびその他の重合用薬剤は、反応開始前に全量を添加してもよいが、任意に一部を分割して反応開始後に添加してもよく、また反応進行中に温度や攪拌などの操作条件を任意に変更することもできる。

【0044】(ロ)成分として用いられるNB系共重合体においては、その結合 α 、 β -不飽和ニトリル化合物量は、10～50重量%であることが好ましく、特に10～40重量%であることが好ましい。結合 α 、 β -不飽和ニトリル化合物量が当該範囲を外れたNB系共重合体を用いると、(イ)成分である環状ポリオレフィン系樹脂との相溶性が劣るため、得られる熱可塑性樹脂組成物は透明性が低いものとなる。

【0045】(ロ)成分としてのNB系共重合体は、特にその分子量が制限を受けるものではないが、ムーニー粘度(MLV₁₊₁, 100℃)は20～100であることが好ましく、ムーニー粘度が20未満のNB系共重合体

を用いると、得られる熱可塑性樹脂組成物に十分な耐衝撃性が得られず、一方、ムーニー粘度が120を超えるNB系共重合体を用いると、得られる熱可塑性樹脂組成物は、成形加工性が不十分なものとなるおそれがある。

【0046】(ロ)成分として用いられるジエン系ゴム質重合体は、(イ)成分との相溶性を向上する目的で、例えばカルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、ハロゲン基、アミノ基、イソシアネート基、スルホン基およびスルホネート基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基により変性されたものであってもよい。変性されたジエン系ゴム質重合体を得る方法としては、上記の官能基を有する不飽和化合物を、上記ジエン系ゴム質重合体を与える単量体と共重合する方法、上記ジエン系ゴム質重合体と上記の官能基を有する不飽和化合物および必要に応じて有機過酸化物を混合融解混練して変性する方法などがある。このジエン系ゴム質重合体の変性のために使用される官能基を有する不飽和化合物の量は、変性されるジエン系ゴム質重合体の0.01～30重量%であることが好ましい。

【0047】上記の環状ポリオレフィン系樹脂よりなる(イ)成分と、ジエン系ゴム質重合体よりなる(ロ)成分が混合されることにより、本発明の熱可塑性樹脂組成物が調製される。ここに、両成分の割合は、(イ)成分が1～99重量%で(ロ)成分が99～1重量%の範囲であるが、(イ)成分が50～90重量%で(ロ)成分が10～50重量%であることが好ましく、特に(イ)成分が60～80重量%で(ロ)成分が20～40重量%であることが好ましい。

【0048】本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、(ロ)成分として用いられるジエン系ゴム質重合体の種類に応じて、好適な(イ)成分および(ロ)成分の含有割合が異なる。具体的には、下記の条件を満たすことにより、(イ)成分と(ロ)成分との相溶性を確実に高いものとすることができ、その結果、得られる熱可塑性樹脂組成物に、高い透明性を得ながら、しかも実用上十分な耐衝撃性および成形加工性を確実に得ることができる。

【0049】(1)SB系共重合体を用いる場合
当該SB系共重合体が、結合芳香族ビニル化合物量が15～35重量%のものである場合には、(イ)成分が50～80重量%で(ロ)成分が20～50重量%、特に(イ)成分50～70重量%で(ロ)成分が30～50重量%であることが好ましい。この場合には、SB系共重合体がゴム弾性の比較的小さいものであるため、当該SB系共重合体の含有割合を比較的大きくすることが必要であるが、環状ポリオレフィン系樹脂の割合が50重量%以上であれば、熱可塑性樹脂組成物に良好な透明性を得ることができる。

【0050】一方、当該SB系共重合体が、結合芳香族ビニル化合物量が35～60重量%のものである場合に

は、(イ)成分が50～99重量%で(ロ)成分が1～50重量%、特に(イ)成分60～95重量%で(ロ)成分が5～40重量%であることが好ましい。この場合には、SB系共重合体がゴム弾性の大きいものであるため、当該SB系共重合体の含有割合が比較的小さい範囲で、熱可塑性樹脂組成物に十分な耐衝撃性および成形加工性が得られ、従って(イ)成分の割合を大きくすることができるために、得られる熱可塑性樹脂組成物に高い透明性を得ることができる。

【0051】(2)NB系共重合体を用いる場合

当該NB系共重合体が、結合 α 、 β -不飽和ニトリル化合物量が30重量%を超えるものである場合には、

(イ)成分が50～80重量%で(ロ)成分が20～50重量%、特に(イ)成分50～70重量%で(ロ)成分が30～50重量%であることが好ましい。

【0052】一方、当該NB系共重合体が、結合 α 、 β -不飽和ニトリル化合物量が30重量%以下のものである場合には、(イ)成分が50～99重量%で(ロ)成分が1～50重量%、特に(イ)成分50～95重量%で(ロ)成分が5～50重量%であることが好ましい。

【0053】以上において、(イ)成分の含有割合が過大であると、それに応じて(ロ)成分の含有割合が過小となることから、得られる熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性および成形加工性が十分に大きいものとならず、一方、(ロ)成分の含有割合が過大であると、それに応じて(イ)成分の含有割合が過小となることから、得られる熱可塑性樹脂組成物は、透明性が低いものとなるおそれがある。

【0054】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(イ)成分の環状ポリオレフィン系樹脂と、(ロ)成分のジエン系ゴム質重合体とが混合されたものであるが、両成分は緊密に混合されていることが重要であり、特に分子状態で混合されていることが好ましい。このような混合状態を得るためには種々の方法を用いることができるが、具体的には、(イ)成分の固形物と(ロ)成分の固形物とを熔融混練することにより混合樹脂を得る熔融混練法、または(イ)成分と(ロ)成分とを溶液状態で混合することにより混合樹脂を得る溶液混合法を好適に利用することができる。

【0055】(1)熔融混練法

この熔融混練法では、それぞれ適宜の製造方法で得られた(イ)成分としての環状ポリオレフィン系樹脂の固形物および(ロ)成分としてのジエン系ゴム質重合体の固形物を、適宜の熔融混練装置において熔融混練することにより、混合樹脂が得られる。ここに、(イ)成分および(ロ)成分の固形物の形態は特に制限されるものではない。環状ポリオレフィン系樹脂の固形物は、通常、ペレット状として製造されるが、他の形態であってもよい。また、ジエン系ゴム質重合体の固形物は、通常、パール状、クラム状あるいはペレット状として製造

されるが、それらのいずれでもよい。

【0056】熔融混練法を実施するための熔融混練装置も特に制限されるものではなく、例えばバッチ式混合機、押出成形機などを用いることができる。熔融混練装置に対しては、(イ)成分および(ロ)成分を、個別に供給してもよいが、(イ)成分および(ロ)成分を予め予備混合しておき、この混合物を供給することが好ましい。この熔融混練法においては、(イ)成分と(ロ)成分の混和性を向上させるために、例えば特定の官能基、例えばエポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、酸無水物基、オキサゾリン基などを有する不飽和化合物、更には必要に応じて有機過酸化物を添加することが有効な場合がある。

【0057】(2)溶液混合法

この溶液混合法では、(イ)成分と(ロ)成分の両者が共通に溶解する溶媒に両成分が溶解される。具体的には、共通の溶媒に(イ)成分および(ロ)成分を溶解する手段、(イ)成分の溶液およびこれと別個の(ロ)成分の溶液を混合する手段、(イ)成分および(ロ)成分の一方の溶液に他方を溶解する手段などにより、両成分が共通に溶解された溶液を調製し、この両成分の溶液から溶媒を除去することにより、混合樹脂が得られる。

【0058】この溶液混合法においては、(イ)成分の溶液としては、適宜の製造方法で得られた環状ポリオレフィン系樹脂の固形物を適宜の溶媒に溶解して得られる溶液を用いることができる。また、当該環状ポリオレフィン系樹脂を合成するための反応で得られる反応生成液、すなわち特定単量体の開環重合反応で得られる反応生成液または特定単量体を不飽和二重結合含有化合物と共重合させて飽和共重合体を生成させる重合反応で得られる反応生成液は、生成した環状ポリオレフィン系樹脂が溶解しているので、当該反応生成液を、そのまま、あるいは適宜の処理を加えた上で(イ)成分の溶液として用いることができる。また、(ロ)成分の溶液としても、上記と同様に、適宜の製造方法で得られた固形のジエン系ゴム質重合体を適宜の溶媒に溶解して得られる溶液を用いることができ、また、当該ジエン系ゴム質重合体を合成するための反応で得られる反応生成液を、(ロ)成分の溶液として用いることができる。

【0059】以上のいずれの方法による場合にも、必要に応じて、得られる混合樹脂を更に押出成形機などを用いて処理することにより、例えばペレット状などの所望の形態の固形物とすることができる。

【0060】以上の方法のうち、熔融混練法は、(イ)成分および(ロ)成分の割合の制御が確実であり、操作が容易である点で、実用上、好ましい方法である。一方、溶液混合法は、(イ)成分と(ロ)成分とが分子状態で混合された状態が確実に得られ、従って熱可塑性樹脂組成物に高い透明性が得られる点で有利である。

【0061】以上のようにして得られる熱可塑性樹脂組

成物は、高い透明性を有すると共に十分な耐衝撃性および成形加工性を有するものである。具体的に説明すると、当該熱可塑性樹脂組成物によれば、これを成形して厚さ3mmの平板状成形体としたときに、当該平板状成形体についての全光線透過率が例えば80%以上でかつ曇価が例えば10以下であるような、きわめて高い透明性を有する成形体を提供することができる。ここに全光線透過率および曇価は、いずれも、ASTM D1003に準拠して測定される値である。なお、測定温度は23℃である。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、特に、上記の条件による平板状成形体における全光線透過率が85%以上となるものが好ましく、さらに好ましくは87%以上、特に好ましくは90%以上である。また、曇価は8以下となるものが好ましく、さらに好ましくは5以下、特に好ましくは4以下である。

【0062】(イ)成分と(ロ)成分とよりなる熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じ、例えば酸化防止剤、帯電防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、滑剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、結晶核剤、難燃化剤、防菌剤、防かび剤、粘着性付与剤、軟化剤、着色剤、ガラス繊維などの補強材、透明亜鉛華などの充填剤、パラフィン系鉱物油などの可塑剤などを適宜配合することが可能である。

【0063】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形加工することによって成形体とすることができる。この成形体は、形状が特に制限されるものではなく、例えば平板状、シート状、フィルム状、ファイバー状、円柱状、角柱状などの、特定の用途とは直接的には無関係の適宜の汎用的形態を有する材料として提供することもできるが、例えばレンズ状、プリズム状、ボトル状、シリンダー状などの種々の具体的な用途に従った形状とすることもできる。

【0064】熱可塑性樹脂組成物により成形体を製造するための方法は特に限定されるものではなく、例えば、射出成形法、射出圧縮成形、圧縮成形法、異形押出成形法、押出シート成形法、押出フィルム成形法、インフレーション成形法、溶媒キャスト成形法などを利用することができる。また、このようにして得られる成形体に対し、更に二次加工または後処理を施すことも可能である。例えば、アニール加工、硬化性表面被覆膜形成剤の塗布およびその熱、紫外線または電子線などによる硬化処理、並びにコロナ放電などによる表面改質処理などを行うことができる。

【0065】本発明の熱可塑性樹脂製成形体は、透明性および耐衝撃性に優れていることを利用して、例えばレンズ、液晶ディスプレイの導光板、光学シート、光学フィルムなどの光学材料、光学ディスク、飲料用ボトル、自動車の内装部品および外装部品、センサー類などに好適に用いることができる。

【0066】

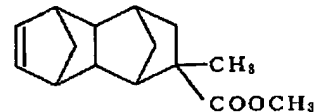
【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって制限されるものではない。

【0067】<(イ)成分>実施例および比較例において、(イ)成分として、環状ポリオレフィン系樹脂「アートンF」(ジェイエスアール(株)社製)を用いた。この環状オレフィン系熱可塑性樹脂は、下記の構造式(1)で表されるテトラシクロドデセン誘導体をメタセシス開環重合して得られる開環重合体を、更に水素添加して得られる水素添加重合体よりなるものであって、そのガラス転移温度(T_g)が160℃、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)が25,000、重量平均分子量(M_w)が102,000、温度30℃のクロロホルム中で測定した固有粘度(η_{inh})が0.49dl/g、温度260℃におけるメルトフローレートが5.0g/10minのものである。

【0068】

【化4】

構造式(1)



【0069】<(ロ)成分>実施例において、(ロ)成分として、下記の5種のジエン系ゴム質重合体を用いた。

(1)「SBR-1」：乳化重合法によるスチレン-ブタジエンランダム共重合体「SBR0202」(ジェイエスアール(株)社製、結合スチレン量46重量%、ムーニー粘度(M_{L1,4}, 100℃)45)

(2)「SBR-2」：溶液重合法によるスチレン-ブタジエンランダム共重合体「SL557」(ジェイエスアール(株)社製、結合スチレン量29%、ムーニー粘度(M_{L1,4}, 100℃)44)

(3)「SBR-3」：乳化重合法によるスチレン-ブタジエンランダム共重合体「SBR1502」(ジェイエスアール(株)社製、結合スチレン量23.5%、ムーニー粘度(M_{L1,4}, 100℃)52)

(4)「NBR-1」：アクリロニトリル-ブタジエンランダム共重合体「NBR250S」(ジェイエスアール(株)社製、結合アクリロニトリル量20%、ムーニー粘度(M_{L1,4}, 100℃)63)

(5)「NBR-2」：アクリロニトリル-ブタジエンランダム共重合体「NBR230S」(ジェイエスアール(株)社製、結合アクリロニトリル量35%、ムーニー粘度(M_{L1,4}, 100℃)56)

【0070】実施例1

表1に示す処方に従い、環状ポリオレフィン系樹脂のベレット80重量%と、SBR-1をゴム用粉砕機で粉砕

したもの20重量%とを混合し、この混合物を押出機「TEM37BS」（東芝機械社製）により連続的に熔融混練することにより、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を調製した。なお、この熔融混練法による樹脂組成物の調製方法を「調製法1」という。得られた熱可塑性樹脂組成物組成物を用い、射出成形機「SG75M」（住友重機社製）により、ASTM1号ダンベル試料を作成して引張強度および引張伸びを測定し、また、縦40mm、横50mm、厚さ3mmの平板状の透明性試験用試料を作成して全光線透過率および曇価を測定した。ここに、引張強度および引張伸びの測定は、いずれもASTM D638に準拠して行い、全光線透過率および曇価の測定は、いずれもASTM D1003に準拠して行った。結果を表1に示す。

【0071】また、得られた熱可塑性樹脂組成物を用いて、下記の条件により、薄板、シート、フィルムおよびレンズの4種の形態の成形体を作成すると共に、(ロ)成分を含有しない(イ)成分の環状ポリオレフィン系樹脂のみにより、同様の4種の形態の基準成形体を作成し、当該熱可塑性樹脂組成物による成形体の各々について透明性と、対応する基準成形体の透明性と目視により対比し、下記の評価基準に従って評価した。結果を表1に示す。

【0072】(成形体の形状)

薄板：射出成形により作成した、縦80mm、横80mm、厚み1mmの薄板

シート：Tダイ押出法により作成した、厚さ700μmのシート

フィルム：溶媒キャスト法により作成した、厚さ200μmのフィルム

レンズ：射出成形により作成した、直径4mm、最大肉厚2.5mmのピックアップレンズ

【0073】(評価基準)

「」：基準成形体と同等の透明性を有する状態

「×」：曇などがあり、透明性は基準成形体より明らかに劣る状態

【0074】実施例2～実施例9

表1に示す処方に従い、(イ)成分である環状ポリオレフィン系樹脂の割合、(ロ)成分であるジエン系ゴム質重合体の種類およびその割合を種々変更した条件で、実施例1と同様にして、合計8種のペレット状の熱可塑性樹脂組成物を調製した。そして、これらの熱可塑性樹脂組成物の各々を用いたこと以外は、実施例1と同様にして試料および成形体を作成して同様の特性について評価

した。これらの結果を、併せて表1に示す。

【0075】実施例10

表1に示す処方に従い、環状ポリオレフィン系樹脂のペレット80重量%と、SBR-1をゴム用粉碎機で粉碎したもの20重量%とを混合し、得られた混合物を、当該混合物の5倍重量の共通の溶媒であるトルエンに溶解攪拌して両成分の溶液を調製し、この溶液にメタノールを加えることにより凝固した固形分を分離して混合樹脂を得、更にこの混合樹脂を押出機「TEM37BS」（東芝機械社製）により造粒処理することにより、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を調製した。なお、この溶液混合法による樹脂組成物の調製方法を「調製法2」という。そして、ここに得られた熱可塑性樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして試料および成形体を作成して同様の特性について評価した。これらの結果を、併せて表1に示す。

【0076】比較例1

熱可塑性樹脂組成物の代わりに、(ロ)成分が混合されない(イ)成分の環状ポリオレフィン系樹脂のみを用いたこと以外は、実施例1と同様にして試料および成形体を作成して同様の特性について評価した。これらの結果を、併せて表1に示す。

【0077】比較例2

表1に示す処方に従い、実施例1の(ロ)成分の代わりに、ポリスチレン樹脂「HF-77」（三菱化学社製）(表で「PS」と記す。)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を調製した。そして、この熱可塑性樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして試料および成形体を作成して同様の特性について評価した。これらの結果を、併せて表1に示す。

【0078】比較例3

比較例2において、ポリスチレン樹脂「HF-77」の代わりに、エチレン-プロピレンランダム共重合ゴム「EP07P」（ジェイエスアール(株)社製）(表では「EPM」と記す。)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を調製した。そして、この熱可塑性樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして試料および成形体を作成して同様の特性について評価した。これらの結果を、併せて表1に示す。

【0079】

【表1】

組 成 物	(イ) 成分 (重量%)	(ロ) 成分 (重量%)	代替成分 (重量%)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	比較例 3
				80	60	40	80	60	80	60	80	60	80	100	80	80
				20	40	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
製 法	引 張 強 度 (MPa)	引 張 伸 度 (%)	全 光 線 透 過 率 (%)	410	280	410	520	400	270	390	270	410	280	450	750	550
				130	340	92	140	120	420	150	350	140	330	140	15	10
				91	92	91	90	91	92	90	91	90	91	92	78	75
				1.8	1.7	1.8	1.8	1.9	1.8	1.9	1.8	1.8	1.6	1.5	45	55
性 質	耐 衝 撃 性	透 明 性	レ ン ズ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0080】以上の結果から、実施例1～実施例10に係る熱可塑性樹脂組成物によれば、いずれも、成形体の全光線透過率が大きくて曇価が小さく、従って高い透明性を有し、しかも十分に大きな引張強度および引張伸度が得られており、高い透明性と大きな耐衝撃性とをバランスよく具えることが明かである。一方、比較例1から明かなように、(イ)成分のみよりなる樹脂では、透明性は十分であっても、引張伸度がきわめて小さく、従って耐衝撃性が非常に小さいものである。また、比較例2または比較例3に係る樹脂組成物においては、

(イ)成分に配合されている樹脂成分が、ジエン系ゴム質重合体以外のものであるため、全光線透過率が小さくて曇価が相当に大きくて透明性が低いものとなることが明かである。

【0081】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、環状ポリオレフィン系樹脂とゴム質重合体とを含有してなるものであり、ゴム質重合体がジエン系ゴム質重合体であるために環状ポリオレフィン系樹脂に対して高い相溶性を有するものとしてすることができ、その結果、当該ジエン系

ゴム質重合体よりなる成分によって十分な耐衝撃性および成形加工性が得られると共に、当該環状ポリオレフィン系樹脂単独の場合と同等の透明性が得られる。
【0082】本発明の熱可塑性樹脂製成形体は、上記の熱可塑性樹脂組成物を成形材料として形成されたもので*

*あるため、十分な透明性と耐衝撃性とを有し、これを利用して、光学材料を始めとする各種の材料または特定の用途に供される部材として好適に用いることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA12X AA22X AA34X AA69
AA69X AA75X AF23 AF30
BA01 BB06 BC01 BC03 BC07
4J002 AC072 AC082 BC052 BG102
BK001 CE001